

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250900

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	4/04	A
	4/02		4/02	C
				D
	4/58		4/58	
	4/66		4/66	A
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平10-45225

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 松原 猛

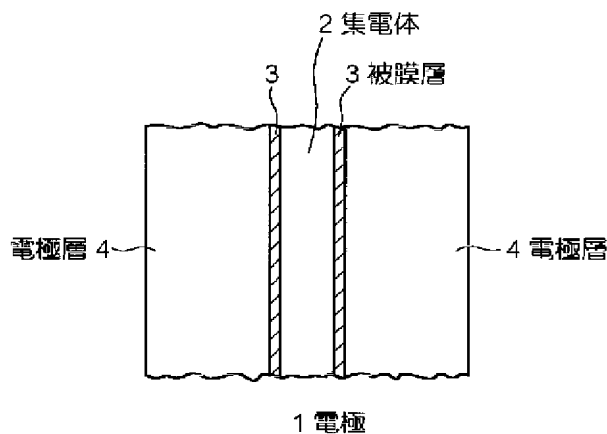
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 株式会社ソニー・エネルギー・テック
内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこの電極を用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 集電体と電極層との間のさらなる導電性の向上を図り、小型、軽量であるとともに、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の電極 1 は、少なくとも、集電体 2 と、集電体 2 上に電極層 4 を有する非水電解液二次電池用電極において、集電体 2 と電極層 4 との間に形成された、例えば少なくとも炭素、白金および金のいずれか 1 種を含む導電性の被膜層 3 を有することを特徴とする。電極 1 の作製方法は、例えばスパッタイオンビームエッチング装置を用いて集電体 2 表面のエッチングを行いつつ、例えば電子ビーム蒸着装置を用いて集電体 2 上に炭素などからなる被膜層 3 を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、集電体上に電極層を形成する工程を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法において、

前記集電体上に前記電極層を形成する工程の前に、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、スパッタエッチングおよびイオンビームエッチングのいずれか1つの方法を用いて前記集電体表面をエッチングするエッチング工程と、

前記集電体表面に導電性を有する被膜層を形成する工程とを有することを特徴とする非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記電極層が正極活物質および負極活物質のいずれか1種を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記正極活物質が、少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む複合酸化物を有することを特徴とする請求項2に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記負極活物質が、少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記エッチング工程と、前記被膜層を形成する工程とを同時に行うことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記被膜層を形成する工程が、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの方法を用いることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 少なくとも、集電体上に電極層を形成する手段を有する非水電解液二次電池用電極の製造装置において、

前記電極層を形成する手段が、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、スパッタエッチングおよびイオンビームエッチングのいずれか1つの装置を用いて前記集電体表面をエッチングするエッチング手段と、

前記集電体表面に導電性を有する被膜層を形成する手段とを有することを特徴とする非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項9】 前記電極層が正極活物質および負極活物質のいずれか1種を含有することを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項10】 前記正極活物質が、少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金

属を含む複合酸化物を有することを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項11】 前記負極活物質が少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含むことを特徴とする請求項9に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項12】 前記被膜層を形成する手段が、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの装置を用いることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項13】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項8に記載の非水電解液二次電池用電極の製造装置。

【請求項14】 少なくとも、集電体と、前記集電体上に形成された電極層を有する非水電解液二次電池用電極において、

前記集電体と前記電極層との間に形成された導電性の被膜層を有することを特徴とする電極。

【請求項15】 前記被膜層が少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項14に記載の電極。

【請求項16】 請求項14に記載の電極を用いて作製されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、集電体に正極活物質層、あるいは負極活物質層を形成した電極の製造方法、製造装置に特徴を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、およびこれらの製造方法あるいは製造装置で作製される電極とこの電極を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境に適応した、電気自動車あるいはハイブリッド車などのEV（Electric Vehicle）分野への関心が高まっており、これらの電源用の二次電池では、より小型、軽量、且つエネルギー密度の向上が益々望まれている。

【0003】このような要望に応える二次電池としては、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムなどの金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が有望である。特に、リチウムを用いる非水電解液リチウム二次電池は取り扱い性が良く、また、高電圧、高エネルギー密度が得られるので、EV用の電源として注目を集めている。

【0004】非水電解液二次電池用電極の構成を、従来の電極の概略構成断面図を示す図4を参照して以下に説明する。非水電解液二次電池用の電極1は、集電体2

と、集電体2上に形成された、正極としては正極活物質などを含む正極層、および負極としては負極活物質などを含む負極層である電極層4とから構成されている。一般的には、これらの電極1は集電体2の両面に電極層4が形成される構造となっている。

【0005】非水電解液二次電池のさらなる高エネルギー密度化を図るためには集電体2と電極層4との間の導電性の向上を図ることが不可欠であり、電極層4を構成する活物質に粉末を用いる種類の二次電池では集電体2に金属箔を使用するのが一般的である。この金属箔である集電体2表面に金属酸化物などが残留していると、電極層4と集電体2との間の接触抵抗が大となり、この金属酸化物などを除去して集電体2と電極層4との間の導電性の向上を図る効果的な方法が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、集電体と電極層との間のさらなる導電性の向上を図り、小型、軽量であるとともに、高電圧、且つ、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造方法では、正極活物質として少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む複合酸化物を含有する正極層を集電体上に形成した正極、あるいは、負極活物質として少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含む負極層を集電体上に形成した負極を作製する非水電解液二次電池用電極の製造方法において、集電体に電極層を形成する工程の前に、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、例えば平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECR (Electron Cyclotron Resonance) エッチング、マグネトロン型エッチングなどのスパッタエッチング、およびスパッタイオンビームエッチングおよびリアクティブイオンビームエッチングなどのイオンビームエッチングのいずれか1つの方法を用いて集電体表面をエッチングするエッチング工程と、導電性を有する少なくとも炭素、白金、および金のいずれか1種を含む被膜層を、例えば蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD (Chemical Vapor Deposition)、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの方法を用いて集電体上に形成する工程とを有することを特徴とする。この場合、エッチング工程と、集電体上に形成する工程とを同時に行うこともできる。

【0008】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造装置では、正極活物質として少なくともリチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種の金属を含む

複合酸化物の正極層を集電体上に形成する正極、あるいは、負極活物質として少なくとも炭素、リチウム、ナトリウムおよびアルミニウムのいずれか1種を含む負極層を集電体上に形成する負極を作製する手段を有する非水電解液二次電池用電極の製造装置において、電極層を形成する手段が、減圧雰囲気中で、プラズマエッチング、例えば平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECRエッチング、マグネトロン型エッチングなどのスパッタエッチングおよび例えばスパッタイオンビームエッチングおよびリアクティブイオンビームエッチングなどのイオンビームエッチングのいずれか一つの装置を用いて集電体表面をエッチングするエッチング手段と、導電性を有する少なくとも炭素、白金、および金のいずれか一種を含む被膜層を、例えば蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、プラズマCVDおよびイオン注入のいずれか1つの装置を用いて集電体上に形成する手段とを有することを特徴とする。

【0009】本発明の電極は、少なくとも、集電体と、集電体上に電極層を有する非水電解液二次電池用電極において、集電体と電極層との間に形成された、例えば少なくとも炭素、白金および金のいずれか1種を含む導電性の被膜層を有することを特徴とする。

【0010】本発明の非水電解液二次電池は、請求項14に記載の電極を用いて作製されたことを特徴とする。

【0011】上述した手段による作用を以下に述べる。集電体に電極層を形成する前に、集電体表面をプラズマエッチング、スパッタエッチングあるいはイオンビームエッチングすることにより、集電体表面の酸化膜などが除去されるとともに、酸化膜などが除去された集電体上に良好な導電性を有する被膜層が形成されるので、後に集電体上に形成される電極層との間の導電性の向上を図ることができる。また、この製造方法または製造装置を用いて作製した電極を用いて作製された非水電解液二次電池の高エネルギー密度化を図ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、正極活物質あるいは負極活物質などを含む電極層を集電体上に形成した非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置、および電極ならびにこれを用いた非水電解液二次電池に適用できる。

【0013】非水電解液二次電池用電極の構成を、本発明の電極の概略断面構成図である図1を参照して説明する。一般に、非水電解液二次電池を構成する電極1の負極の集電体2には銅箔、正極の集電体2にはアルミニウム箔などが用いられ、電極1の製造では、圧延、電解精錬などによって得られた例えば厚さがほぼ20 μm の金属箔の集電体2に、例えば60 μm のスラリー状の活物質とバインダーなどを混合した塗料を塗布、乾燥させた後、プレスを行い、集電体2と活物質を含む電極層4と

の平滑化と厚さの均一化を図っている。電極1は、集電体2の両面に電極層4が形成される構造となっている。

【0014】本発明はこの電極層4を形成する前に、集電体2表面をプラズマエッチング、スパッタエッチングあるいはイオンビームエッチングのいずれか一つの方法によりエッチングを行い、さらにエッチング面に、良好な導電性を有する被膜層3を形成することにより、後に形成される電極層4と集電体2との間の導電性の向上を図ることを特徴とするものである。

【0015】以下、電極層4を形成する前に行うエッチング工程について説明する。集電体2表面をエッチングする第1の方法としては、減圧雰囲気中で反応性ガスを用いる円筒型プラズマエッチング装置などを用いるプラズマエッチングがある。第2の方法としては、例えば、減圧雰囲気中で、直流、交流または高周波電界などで不活性ガスをプラズマ化して試料表面をエッチングする平行平板型エッチング、リアクティブイオンエッチング、ECRエッチング、マグネトロン型エッチング装置などを用いるスパッタエッチングがある。第3の方法としては、減圧雰囲気中で不活性ガスのイオンビームを照射するスパッタイオンビームエッチング、リアクティブイオンビームエッチング装置などを用いるイオンビームエッチングがある。これらのうちのいずれか1つの方法を用いることができる。

【0016】次に、集電体2表面をエッチングした後には、集電体2表面に、例えば通常の蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法、プラズマCVD法およびイオン注入法のいずれか1つの方法を用いて導電性の被膜層3の形成を行う。

【0017】また、不活性ガスのイオンビームを用いてスパッタイオンビームエッチングする工程と、被膜層3を蒸着により形成する工程とを同時に行うこともできる。これを真空成膜装置の概略構成図である図2を参照して以下に説明する。この真空成膜装置5は、従来の電子ビームを用いた真空蒸着装置にアルゴンなどのイオンビーム照射装置8を付加したものである。すなわち、真空室6内で真空排気装置7により排気された減圧雰囲気中で、イオンビーム照射装置8から出射された高速の例えばアルゴンなどのイオンビーム9を例えばロール状のアルミニウム箔または銅箔の集電体2上に照射する。同時に、電子ビーム照射装置10から例えば炭素、金および白金のいずれかを充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して、この電子ビーム11により溶解し蒸発した蒸発原子13を集電体2上に蒸着し、被膜層3を形成する。これにより、エッチング工程と被膜層3を形成する工程とを同時に行うことができるので、スルーパットの向上などに寄与することができる。さらに詳しい説明を以下に述べる。

【0018】集電体2は、例えば送りロール14から送り出され、ガイドロール17、18に支持されながら、

キャンロール15上で蒸着され、巻き取りロール16に巻き取られる。キャンロール15は集電体2が熱的損傷を受ける虞がある場合には、冷却機構（不図示）を内蔵することもできる。このとき蒸発源ルツボ12から蒸発した蒸発原子13は、アルゴンのイオンビーム9により電離および加速されて集電体2上に蒸着される。また、集電体2は、DC電源（不図示）により負に印加されているので、集電体2の表面はアルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングされる。以上の工程により、集電体2表面の酸化物および油脂などが除去され、抵抗成分となる金属酸化物などの生成を防止するとともに、さらに、その上に緻密な炭素、白金および金などの良好な導電性と耐酸化性を有する被膜層3を形成することができる。したがって、後に形成される電極層4との間の接触抵抗を低減することができ、この集電体2、被膜層3および電極層4を用いて構成された電極1を用いて作製される非水電解液二次電池のエネルギー密度を大とし、電池特性を向上させることができる。

【0019】以下、上記の図2を参照して説明した事例の真空成膜装置5を、正極および負極の集電体2に電極層4を形成する工程を有する非水電解液二次電池用の電極1の製造に適用し、これらの電極1を用いて作製した非水電解液二次電池の実施例と従来の非水電解液二次電池の比較例について説明する。

【0020】実施例1
非水電解液二次電池の実施例1として、以下の条件で作製した。正極として、電極1を以下のように作製した。圧延によって製造された厚さほぼ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の集電体2の両面に、真空成膜装置5を用いて、アルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングを行いつつ、炭素を充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して蒸着を行い、ほぼ 100nm の炭素からなる被膜層3を形成した。次に、リチウムマンガンスピネル酸化物粉末の正極活物質と導電助剤として黒鉛粉末、炭素粉末をそれぞれ90、5、94、0、06重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合し、この混合物をN-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした電極層4をアルミニウム箔の被膜層3の蒸着面に塗布、乾燥後プレスし帯状の電極1とした。電極1の成形後の合材厚さはほぼ $140\mu\text{m}$ である。

【0021】負極として、電極1を以下のように作製した。圧延により製造された厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔の集電体2の両面に、真空成膜装置5を用いて、アルゴンのイオンビーム9によりスパッタイオンビームエッチングを行いつつ、炭素を充填した蒸発源ルツボ12に電子ビーム11を照射して蒸着を行い、約 100nm の被膜層3を形成した。黒鉛粉末90重量部の負極活物質と結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、この混合物をN-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラ

リー状にした電極層4を銅箔の被膜層3の蒸着面に塗布、乾燥後プレスし帯状の電極1とした。電極1の成形後の合材厚さはほぼ100 μ mである。

【0022】実施例2

非水電解液二次電池の実施例2として、以下の条件で作製した。正極として、電極1を以下のように作製した。実施例1の正極と同様な条件で作製し、アルミニウム箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着厚さを50nmとした。

【0023】負極として、電極1を以下のように作製した。実施例1の負極と同様な条件で電極1を作製し、銅箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着厚さを50nmとした。

【0024】比較例

非水電解液二次電池の比較例として、以下の条件で作製

した。正極として、電極1を実施例1と同様な条件で作製し、アルミニウム箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着を行わなかったものである。

【0025】負極として、電極1を実施例1と同様な条件で作製し、銅箔の集電体2への炭素からなる被膜層3の蒸着を行わなかったものである。

【0026】電極1の電気抵抗の測定

上記の実施例1、2および比較例の非水電解液二次電池用の電極1の電気抵抗を測定し、[表1]に結果を示す。表1から、実施例1、2の電極1は、比較例の電極1と比較して、集電体2の表面をスパッタイオンビームエッチングするとともに、炭素からなる被膜層3を形成したことにより、電気抵抗が低下することがわかる。

【0027】

【表1】

	電極	集電体材料	炭素被膜層膜厚(nm)	電気抵抗(Ω/cm^2)
実施例1	正極	Al	100	26.52
	負極	Cu	100	0.125
実施例2	正極	Al	50	30.30
	負極	Cu	50	0.272
比較例	正極	Al	なし	32.75
	負極	Cu	なし	0.417

【0028】上記の実施例1、2および比較例の非水電解液二次電池について、放電特性を測定した。放電深度DOD(Depth of Discharge)に対する放電出力(エネルギー密度)を測定した結果を図3に示す。

【0029】上記の結果から、電極1の集電体2に電極層4を形成する前に、集電体2の金属箔の表面をスパッタイオンビームエッチングするとともに、例えば炭素からなる被膜層3を蒸着により形成することにより、電極1の内部抵抗が減少し、この電極1を用いて作製した非水電解液二次電池の放電特性などが向上し、本発明の有効性が確認できた。

【0030】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池用電極の製造方法、製造装置によれば、集電体と電極層との間の導電性の向上が図られた電極を作製できる。そして、この電極を用いて作製した非水電解液二次電池は、高エネルギー密度化を図ることができる。

ギー密度化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極の概略構成断面図である。

【図2】 本発明の真空成膜装置を示す概略構成図である。

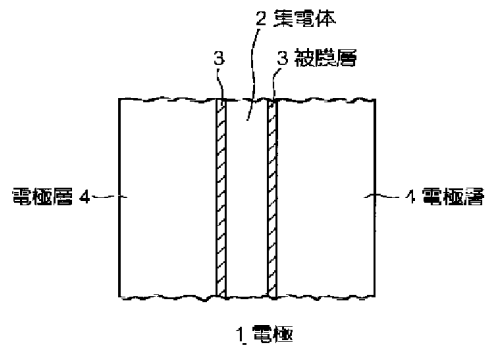
【図3】 本発明の非水電解液二次電池の放電特性を示し、DODとエネルギー密度の関係図である。

【図4】 従来の電極の概略構成断面図である。

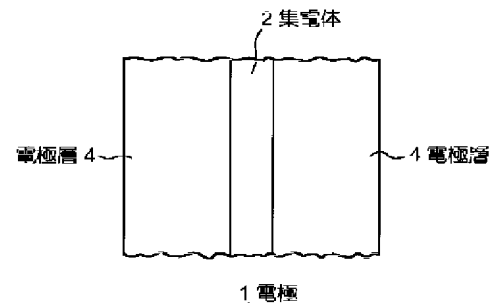
【符号の説明】

1…電極、2…集電体、3…被膜層、4…電極層、5…真空成膜装置、6…真空室、7…真空排気装置、8…イオンビーム照射装置、9…イオンビーム、10…電子ビーム照射装置、11…電子ビーム、12…蒸発源ルツボ、13…蒸発原子、14…送りロール、15…キャンロール、16…巻き取りロール、17、18…ガイドロール

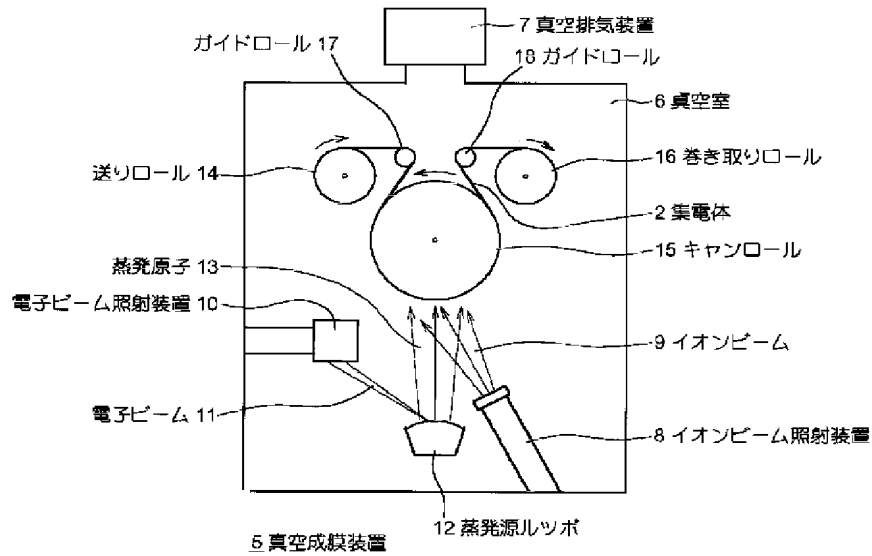
【図1】



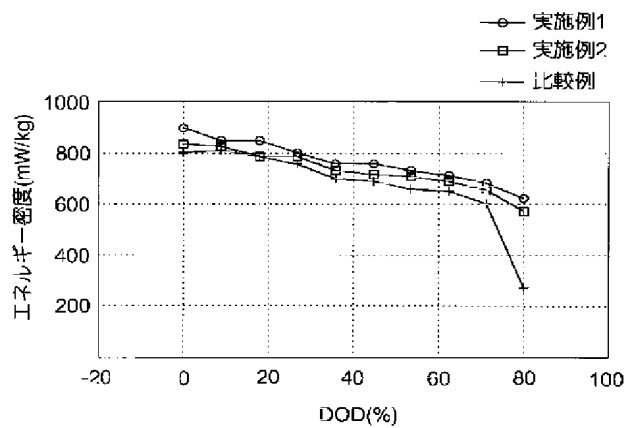
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H O 1 M 10/40

識別記号

F I

H O 1 M 10/40

Z